

PRODUCTION OF 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE

Patent Number: JP9241188
Publication date: 1997-09-16
Inventor(s): YOSHIKAWA SATORU; TAMAI RYOICHI; SAKU FUYUHIKO;
HIBINO YASUO
Applicant(s):: CENTRAL GLASS CO LTD
Requested Patent: JP9241188
Application
Number: JP19960047641 19960305
Priority Number
(s):
IPC Classification: C07C19/08 ; B01J27/10 ; C07C17/21
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a 1,1,1,3,3-pentafluoropropane useful as a blowing agent for a polyurethane foam, etc., a refrigerant, etc., in high yield by using an antimony compound as a catalyst in fluorinating a chlorofluoro compound with hydrogen fluoride in a liquid phase.

SOLUTION: (A) 1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene is fluorinated with (C) hydrogen fluoride in the presence of (B) an antimony catalyst in a liquid phase. An antimony trihalide (the halogen is Cl, Br, I or F) is preferable as the component B and its concentration is 1-50mol% based on the component A. The reaction is preferably carried out at 10-150 deg.C under 1.0-100.0kg/cm² .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241188

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 19/08	Z A B	7106-4H	C 0 7 C 19/08	Z A B
B 0 1 J 27/10			B 0 1 J 27/10	X
C 0 7 C 17/21		7106-4H	C 0 7 C 17/21	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-47641

(22) 出願日 平成8年(1996)3月5日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 吉川 悟

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社東京研究所内

(72) 発明者 玉井 良一

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社東京研究所内

(72) 発明者 佐久 冬彦

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社東京研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高収率で工業的に有利な1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンの製造方法を提供する。

【解決手段】 1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをアンチモン触媒存在下フッ化水素により液相フッ素化することを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをアンチモン触媒存在下フッ化水素により液相フッ素化することを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

【請求項2】アンチモン触媒が五ハロゲン化アンチモン（ハロゲンは、塩素、臭素、沃素、フッ素をいう。）である請求項1記載の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

【請求項3】反応温度を10～150℃、反応圧力を1.0～100.0kg/cm²とすることを特徴とする請求項1～2記載の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタンフォーム等の発泡剤あるいは冷媒等として有用な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法としては従来、①CF₃-CClX-CF₂Clを接触水素化する方法（特開平6-256235号）、②1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンをPd-Al₂O₃で水素化する方法（Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk. 1960, 1412-18; CA 55, 349f）、③1, 2, 2-トリクロロペンタフルオロプロパンを水素化する方法（USP2942036号）、④1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを触媒の存在下フッ化水素で液相フッ素化する方法（WO96/01797）などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記した特開平6-256235号またはUSP2942036号などに記載された水素化による塩素原子の水素置換は反応率および選択率に優れた方法ではあるが、触媒の劣化が著しく、また、原料であるフッ素化塩素化物を予め調製しなければならず、工業的に適用するには困難な点が多い。一方、前記④で示したオレフィンへの水素付加による方法はすぐれた1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法であるが、原料となる1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを入手することが困難であり工業的に採用するには問題がある。

【0004】また、WO96/01797の方法は、比較的1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの選択率が低い。

【0005】

【問題点を解決するための具体的手段】本発明者らはかかる従来技術の問題点に鑑み、工業的規模での製造に適した1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製

造方法を確立するべく各種の製造プロセスについて鋭意検討を加えたところ、対応するフッ素化塩素化物をフッ化水素で液相フッ素化するにあたって、触媒としてアンチモン化合物を使用することにより、高収率で目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得ることができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】すなわち、本発明は、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンをフッ化水素により液相フッ素化して1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを製造する方法であって、触媒としてアンチモン化合物を使用する方法である。

【0007】本発明の方法は連続式、バッチ式または半バッチ式の形式を採用し得るが、以下の詳細な説明ではバッチ式の条件を中心にする。他の形式を採用した場合に、反応条件を修正することは当業者にとって周知の事項である。

【0008】本発明に使用する1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンの製造法としては、3, 3, 3-トリフルオロプロパンの塩化水素による塩素化反応（J. Chem. Soc., 1952, 3490.）または3-クロロ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ヨードプロパンのエタノール性KOHによる脱ヨウ化水素反応（J. Chem. Soc., 1953, 1199.）などが知られている。また、本出願人が出願した特願平8-5971には気相中においてフッ素化触媒存在下、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素でフッ素化する方法を開示している。

【0009】フッ化水素によるハロゲン化炭化水素の液相フッ素化におけるアンチモン触媒は、一般にはSbF_aX_b（Xはハロゲン、a, bはいずれも0～5であり、a+b=5である。）の混合ハロゲン化状態をとるものと推定されているため、本発明においてもアンチモン化合物はその活性状態においては出発化合物に拘わらずこのような混合ハロゲン状態を採るものと考えられる。また、ハロゲン化アンチモンは塩素、臭素、沃素、フッ素により容易にその非活性状態である3価から活性状態である5価に酸化されるので必ずしも反応系に導入するときから5価のアンチモンを使用する必要はない。

【0010】したがって、本発明でアンチモン触媒を用いる場合、3価もしくは5価のハロゲン化アンチモンまたはアンチモン金属を出発原料とすれば目的を達することができる。そこで、アンチモン化合物を具体的に挙げると、五塩化アンチモン、五臭化アンチモン、五沃化アンチモン、五フッ化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三沃化アンチモン、三フッ化アンチモンを例示できるが、五塩化アンチモンまたは三塩化アンチモンが最も好ましい。

【0011】本発明の方法において、触媒濃度は1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロパンに対して0.

1～50モル%が好ましく、10～30モル%がより好ましい。0.1モル%以下では1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの反応率、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンの収率が共に低下し、また50モル%以上では高沸点化合物からなるタールの生成量が増加し、触媒劣化が著しいので好ましくない。

【0012】反応温度は10～150℃が好ましく、50～130℃がより好ましい。10℃以下では1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの反応率、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンの収率共に低下し、また150℃以上ではタール生成量が増加し、触媒劣化が著しい。

【0013】1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンに対するフッ化水素のモル比は2～30の範囲が好ましく、特に好ましくは3～20である。2モル倍未満では1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペンの反応率は十分高くなく、30モル倍を超えても1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン反応率の向上は認められず、未反応フッ化水素回収の点からも経済的に有利でない。

【0014】反応に必要な圧力は反応温度にもよるが、反応器内で反応混合物を液相の状態に保てれば良く、1.0～100Kg/cm²が好ましく、5～30Kg/cm²がより好ましい。

【0015】本発明においては、反応の調節、触媒劣化の防止を目的として反応系に溶媒を共存させることができる。溶媒としては、目的物である1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを使用してもよいし、またはテトラクロロエタン等の塩素化を受けにくい多塩素化物を使用することが好ましい。

【0016】本発明の触媒は、劣化した場合あるいは触媒原料として五価以外の化合物を使用した場合には、容易に五価の活性化状態に活性化することができる。この方法は、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンあるいは上記したいずれかの溶媒の存在下、10℃～100℃で塩素を導入することよりなっている。必要に応じて攪拌を行なうことも可能である。塩素の量は、触媒のモル数の1～100倍のモル数を用いる。10℃以下では活性化するのに長時間を要し、100℃以上では共存する1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンあるいは上記した溶媒の塩素化がおこり好ましくない。

【0017】本発明の方法は、バッチ式、生成物のみを

反応器から除去しながら行う半バッチ式または流通式反応装置において実施することができるが、それぞれの反応装置において、当業者が容易に調節しうる程度の反応条件の変更を妨げるものではない。

【0018】本発明の反応を行う反応器は、ハステロイ、ステンレス鋼、モネル、ニッケルなど、あるいはこれらの金属または四フッ化エチレン樹脂、クロロトリフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、PFA樹脂などを内部にライニングした材質で製作したものが好ましい。

【0019】本発明の方法で製造された1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンは、フッ素化反応生成物について公知の方法を適用して精製されるが、例えば、塩化水素、未反応のフッ化水素とともに反応器から液体または気体状態で取り出された後、過剰のフッ化水素が液相分離などの操作で除去され、ついで、水または塩基性水溶液で酸性成分を除いた後、蒸留により目的とする高純度の1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンとされる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

還流冷却器と攪拌機を備えたSUS317製11オートクレープに触媒として五塩化アンチモン0.053モル(15.9g)、フッ化水素5.0モル(100g)及び、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン0.265モル(34.6g)を仕込み、攪拌しながら反応温度を71℃に昇温し、反応中71～74℃に保った。反応の進行と共に発生する塩化水素により圧力は上昇するが、10Kg/cm²になった時点で還流冷却器を通して塩化水素の抜出しを開始し、その後反応圧力を10Kg/cm²に保った。

【0021】反応開始3時間後、反応器を室温まで冷却し、圧力を常圧まで下げることににより反応器から流出したガスを水層を通した上で、ドライアイス-メタノールで冷却されたトラップに捕集した。この捕集物とオートクレープの内容物を塩酸で洗浄し、さらに水で洗浄して得られた28.7gの有機物をガスクロマトグラフにより分析し、反応生成物組成を求めた。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

	生成物組成 (G. C. %)			
	HFC- 245	HFC- 1233	HCFC- 244	その他
実施例1	93.9	2.7	1.4	2.0
実施例2	98.3	0.1	1.1	0.5

HFC-245 : 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン

HFC-1233 : 3,3,3-トリフルオロ-1-クロロ-1-プロペン

HCFC-244 : 1,1,1,3-テトラフルオロ-3-クロロプロパン

その他 : 高沸点成分

【0023】実施例2

還流冷却器と攪拌機を備えたSUS317製11オートクレープに触媒として五塩化アンチモン0.1モル(29.9g)、フッ化水素5.0モル(100g)、1,1,2,2-テトラクロロエタン0.3モル(50.4g)及び、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン 1.0モル(130.5g)を仕込み、攪拌しながら反応温度を65℃に昇温し、反応中65～70℃に保った。反応の進行と共に発生する塩化水素により圧力は上昇するが、8.5Kg/cm²になった時点で還流冷却器を通して塩化水素の抜出しを開始し、その後反応圧力を8.5Kg/cm²に保った。

【0024】反応開始3時間後、反応器を室温まで冷却し、圧力を常圧まで下げることににより反応器から流出したガスを水層を通した上で、ドライアイス-メタノールで冷却されたトラップに捕集した。この捕集物とオートクレープの内容物を塩酸で洗浄し、さらに水で洗浄して得られた149gの有機物をガスクロマトグラフにより分析し、反応生成物組成を求めた。35%の溶媒が含まれていたが、溶媒を除いた結果を表1に示す。

【0025】

【発明の効果】本発明の方法は、高収率で1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンを製造することができるという効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 日比野 泰雄

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社東京研究所内